

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent - image

**Accession Nbr :**

1999-528681 [45]

**Sec. Acc. CPI :**

C2000-014078

**Title :**

Catalyst exhaustion in non-oxidative catalytic preparation of formaldehyde by methanol dehydrogenation using carbon-free carrier gas

**Derwent Classes :**

A41 E13 E17

**Patent Assignee :**

(TICO-) TICONA GMBH

(TICN ) TICONA GMBH

**Inventor(s) :**

KAISER T; MEISTER C; SCHWEERS E

**Nbr of Patents :**

8

**Nbr of Countries :**

84

**Patent Number :**

DE19810087 A1 19990916 DW1999-45 C07C-047/052 9p \*  
AP: 1998DE-1010087 19980310

WO9946228 A1 19990916 DW1999-46 C07C-045/00 Ger  
AP: 1999WO-EP01471 19990308  
DSNW: AL AM AU AZ BA BB BG BR BY CA CN CU CZ EE GD GE HR  
HU ID IL IN IS JP KG KP KR KZ LC LK LR LT LV MD MG MK MN MX  
NO NZ PL RO RU SG SI SK SL TJ TM TR TT UA US UZ VN YU  
DSRW: AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS  
LU MC MW NL OA PT SD SE SL SZ UG ZW

AU9935172 A 19990927 DW2000-06 C07C-045/00  
FD: Based on WO9946228  
AP: 1999AU-0035172 19990308

EP1062195 A1 20001227 DW2001-02 C07C-045/00 Ger  
FD: Based on WO9946228  
AP: 1999EP-0916818 19990308; 1999WO-EP01471 19990308  
DSR: BE DE FR GB IT NL

US6232507 B1 20010515 DW2001-29 C07C-045/41  
FD: Based on WO9946228  
AP: 1999WO-EP01471 19990308; 2000US-0623660 20000926

JP2002506054 W 20020226 DW2002-19 C07C-045/00 22p  
FD: Based on WO9946228  
AP: 1999WO-EP01471 19990308; 2000JP-0535611 19990308

EP1062195 B1 20030709 DW2003-53 C07C-045/00 Ger  
FD: Based on WO9946228  
AP: 1999EP-0916818 19990308; 1999WO-EP01471 19990308  
DSR: BE DE FR GB NL

DE59906262 G 20030814 DW2003-61 C07C-045/00  
FD: Based on EP1062195; Based on WO9946228  
AP: 1999DE-5006262 19990308; 1999EP-0916818 19990308; 1999WO-EP01471 19990308

**Priority Details :**

1998DE-1010087 19980310

**IPC s :**

C07B-061/00 C07C-045/00 C07C-045/41 C07C-047/052 C01B-003/22  
C07C-047/04 C07C-047/058 C07D-323/06 C08G-002/08 C08G-065/00  
C08G-065/02

**Abstract :**

DE19810087 A

NOVELTY - Surprisingly, in the catalytic production of formaldehyde from methanol using a carrier gas, the catalyst exhaustion and deposit formation in the region of production of the active catalyst species is strongly dependent on the carrier gas.

DETAILED DESCRIPTION - Formaldehyde is obtained from by methanol dehydrogenation in a reactor in the presence of a catalyst, and transferred to the reactor by means of a carrier gas at 300-1000 deg. C, giving a gaseous mixture of products. The formaldehyde is separated from the mixture, the remaining mixture is at least partially returned to the reactor, and the carrier gas is a carbon-free gas or gas mixture.

INDEPENDENT CLAIMS are included for:

- (1) the preparation of trioxane by the above procedure with conversion of the formaldehyde obtained to its trioxane trimer;
- (2) preparation of polyoxymethylene by the above procedure, purification and polymerization of the formaldehyde obtained, and capping of its end groups;
- (3) preparation of polyoxymethylene copolymers by the above procedure, conversion of the formaldehyde obtained to trioxane trimer, purification of the trioxane if required, copolymerization of the trioxane with cyclic ethers or cyclic acetals, removal of unstable end groups if necessary, and homogenization of the polymer obtained in the melt and/or mixed with

additives.

USE - The process is useful in the non-oxidative preparation of formaldehyde and its trimer trioxane from methanol.

ADVANTAGE - The catalytically active species is obtained from a primary catalyst in a carrier gas stream at a temperature different from the dehydrogenation temperature.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - Figure 1 shows a schematic diagram of the process.

Supply vessel 1

Methanol 2

Heat exchanger 3

Reactor 4

Storage tank 5

Primary catalyst 6

Heated container 7

Heat exchanger 9

Pipe 10

Heat exchanger 11

Product gas mixture 12

Separation vessel 13

Formaldehyde 14

Side product 15

Transporter 16

Reaction vessel 17

Heat exchanger 18

Circulating gas 19(Dwg.1/2)

**Manual Codes :**

CPI: A01-E09 E07-A04 E10-D01C N01-A01 N05-A

**Update Basic :**

1999-45

**Update Equivalents :**

1999-46; 2000-06; 2001-02; 2001-29; 2002-19; 2003-53; 2003-61

**Update Equivalents (Monthly) :**

2001-05; 2002-03; 2003-08; 2003-09



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 10 087 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 C 47/052**  
C 01 B 3/22  
C 07 C 47/058  
C 07 D 323/06  
C 08 G 2/08  
C 08 G 65/02

②① Aktenzeichen: 198 10 087.6  
②② Anmeldetag: 10. 3. 98  
④③ Offenlegungstag: 16. 9. 99

DE 198 10 087 A 1

⑦① Anmelder:  
Ticona GmbH, 65451 Kelsterbach, DE

⑦② Erfinder:  
Kaiser, Thomas, Dr., 65779 Kelkheim, DE;  
Schweers, Elke, Dr., 65812 Bad Soden, DE; Meister,  
Christine, 65843 Sulzbach, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
EP 02 49 684 A2  
Chem. Eng. Technol. 17 (1994) 34-40;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

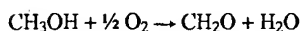
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur nicht oxidativen Herstellung von Formaldehyd aus Methanol

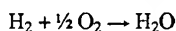
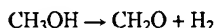
⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd aus Methanol durch Dehydrierung in einem Reaktor in Gegenwart eines Katalysators, den man mit Hilfe eines Trägergases in den Reaktor einträgt, bei Temperaturen aus dem Bereich von 300 bis 1000°C, wobei ein Produktgasgemisch entsteht, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem Produktgasgemisch den Formaldehyd abtrennt und das verbleibende Produktgasgemisch mindestens teilweise in den Reaktor in einem Kreisgasstrom zurückführt und daß man als Trägergas ein kohlenstoff-freies Gas oder Gasgemisch verwendet.

DE 198 10 087 A 1

Mehrere Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd aus Methanol sind bekannt (siehe z. B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry). Technisch durchgeführt werden überwiegend die Oxidation

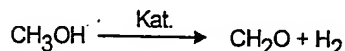


an Eisen- und Molybdänoxyd enthaltenden Katalysatoren bei 300°C bis 450°C (Formox Prozeß) und die oxidative Dehydrierung (Silberkontakt-verfahren) gemäß:

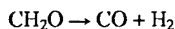


- bei 600°C bis 720°C. Nach beiden Verfahren liegt der Formaldehyd zunächst als wäßrige Lösung vor. Insbesondere bei der Verwendung für die Herstellung von Formaldehyd-Polymeren und -Oligomeren muß der so gewonnene Formaldehyd aufwendig entwässert werden. Ein weiterer Nachteil ist die Bildung korrosiver, die Polymerisation negativ beeinflussender Ameisensäure als Nebenprodukt.

- Durch die Dehydrierung von Methanol können diese Nachteile vermieden und kann im Gegensatz zu oben genannten Verfahren nahezu wasserfreier Formaldehyd direkt gewonnen werden:



- Um ein ökologisches und wirtschaftlich interessantes technisches Verfahren für die Dehydrierung von Methanol zu erreichen, müssen die folgenden Voraussetzungen erfüllt werden: Die stark endotherme Reaktion muß bei hohen Temperaturen durchgeführt werden, um hohe Umsätze erreichen zu können. Konkurrierende Nebenreaktionen müssen unterdrückt werden, um eine hinreichende Selektivität für Formaldehyd zu erzielen (unkatalysiert beträgt die Selektivität zu Formaldehyd unter 10% bei Umsätzen über 90%). Verweilzeiten müssen kurz bzw. die Abkühlung der Reaktionsprodukte schnell sein, um den Zerfall des thermodynamisch bei Reaktionsbedingungen nicht stabilen Formaldehyds



zu minimieren.

- Verschiedene Verfahren zur Durchführung dieser Reaktion wurden vorgeschlagen; so ist beispielsweise in der DE-A 37 19 055 ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd aus Methanol durch Dehydrierung in Gegenwart eines Katalysators bei erhöhter Temperatur beschrieben. Die Umsetzung wird in Gegenwart eines mindestens eine Natriumverbindung enthaltenden Katalysators bei einer Temperatur von 300°C bis 800°C durchgeführt.

- J. Sauer und G. Emig (Chem. Eng. Technol. 1995, 18, 284-291) gelang es, aus einem  $\text{NaAlO}_2$  und  $\text{LiAlO}_2$  enthaltendem Katalysator durch ein reduzierendes Gasgemisch (87%  $\text{N}_2$  + 13%  $\text{H}_2$ ) eine katalytisch aktive Spezies freizusetzen, bei der es sich seiner Vermutung nach um Natrium handele. Diese Spezies vermag die Dehydrierung von im gleichen Reaktor stromabwärts zugegebenem, d. h. nicht mit der Katalysatorschüttung in Kontakt gekommenem, Methanol zu Formaldehyd zu katalysieren. Bei Verwendung nicht reduzierender Gase wurde nur eine geringe katalytische Aktivität beobachtet.

- Nach J. Sauer und G. Emig sowie Ergebnissen aus neueren Untersuchungen (siehe z. B. M. Bender et al., Vortrag auf dem XXX. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, 21.-23.3.1997) wurden Natriumatome und  $\text{NaO}$ -Moleküle als in die Gasphase emittierte Verbindungen identifiziert und deren katalytische Aktivität für die Dehydrierung von Methanol in der Gasphase beschrieben. Das Ausgangsmaterial Methanol wird bei den bekannten Verfahren stets verdünnt mit Stickstoff und/oder Stickstoff/Wasserstoff-Gemischen umgesetzt.

- In verschiedenen Schriften, wie EP-A 0 130 068, EP-A 0 261 867 und DE-A 25 25 174 wird vorgeschlagen, das bei der Reaktion entstehende Gasgemisch nach Abtrennen des Formaldehyds als Brennstoff zu verwenden.

Obwohl mit den bekannten Verfahren bereits gute Ergebnisse erzielt werden, besteht doch ein breiter Raum für Verbesserungen in technischer und ökonomischer Hinsicht.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes und wirtschaftlicheres Verfahren bereitzustellen.

- Auf der Suche nach der Lösung dieser Aufgabe wurde folgendes gefunden:

Eine in technischer und wirtschaftlicher, insbesondere energetischer Hinsicht stark verbesserte Reaktionsführung läßt sich erreichen, wenn das neben dem Formaldehyd entstehende Produktgasgemisch zur Verdünnung des Ausgangsstoffes Methanol eingesetzt wird.

- Weiterhin vorteilhaft ist die Erzeugung einer katalytisch aktiven Spezies aus einem Primärkatalysator in einem Trägergasstrom bei einer Temperatur, die nicht gleich der Dehydrierungstemperatur ist. Die Bereiche zur Erzeugung der katalytisch aktiven Spezies und des Reaktionsteils sind vorteilhafterweise räumlich voneinander getrennt. Dadurch können unterschiedliche Temperaturen und Verweilzeiten für die durch diese Einheiten geleiteten Trägergasströme eingestellt werden.

- Der Kreisgasstrom wird erhalten, in dem man nach Abtrennung des Formaldehyds die Nebenprodukte der Dehydrierung, vornehmlich  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$ , mittels einer geeigneten Vorrichtung zumindest teilweise in den Reaktor zurückgeführt.

Aus geeigneten Primärkatalysatoren wird bei thermischer Behandlung in der Primärkatalysatorzersetzungszone und beim Überströmen mit Gas bei Temperaturen, die nicht gleich der Dehydrierungstemperatur sind, eine oder mehrere katalytisch aktive Spezies ausgetragen oder erzeugt, die in der Lage sind, die Dehydrierung von Methanol zu katalysieren.

Ein solch fluider Katalysator wird über die Zuleitungen in die Reaktionszone transportiert. Diese getrennte Temperatureinstellung erlaubt durch Anpassung an die jeweiligen Bedingungen zur Katalysatorfreisetzung/-verdampfung bzw. Erzeugung einer katalytisch aktiven Spezies einerseits und zur Reaktion andererseits insbesondere die Möglichkeit zur Erniedrigung der Reaktionstemperatur. Damit vermindert sich der Zerfall des instabilen Formaldehyds durch Folgereaktionen und erhöht sich die Ausbeute.

Obwohl in der Literatur die homogen katalysierte nicht oxidative Dehydrierung von Methanol mit Natriumspezies in der Gasphase und die Zuführung der katalytisch aktiven Spezies durch thermische Zersetzung eines Primärkatalysators oder Verdampfung verschiedener Substanzen beschrieben ist, wurden bisher jedoch noch nicht mögliche Verluste des Katalysators auf dem Weg zur Reaktionszone beachtet.

Überraschend zeigte sich, daß die Katalysatorausnutzung und Bildung von Ablagerungen im Bereich der Erzeugung der aktiven Katalysatorspezies stark von den eingesetzten Trägergasen abhängt.

Bei Verwendung von  $H_2/CO$ -Gemischen oder des Kreisgases als Trägergas für die Aufnahme der Katalysatorspezies bilden sich in der Zuleitung vor dem eigentlichen Reaktor aufwachsende Ablagerungen, die hauptsächlich Kohlenstoff und daneben Natrium, Sauerstoff und Wasserstoff enthalten. Dadurch kommt es zu einer Verschlechterung der Primärkatalysatorausnutzung sowie teilweisen Inaktivierung des Katalysators und einer Begrenzung der störungsfreien Betriebsdauer der Anlage. Dieser negative Synergieeffekt aus Bildung einer Ablagerung und Einlagerung des Katalysators verschlechtert den ökonomischen Betrieb der Anlage.

Es wurde weiter überraschend gefunden, daß es möglich ist, die Primärkatalysatorausnutzung zu erhöhen und die Bildung von Ablagerungen im Bereich der Katalysatorzuführung und Reaktoreingang zu vermeiden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd aus Methanol durch Dehydrierung in einem Reaktor in Gegenwart eines Katalysators, den man mit Hilfe eines Trägergases in den Reaktor einträgt, bei Temperaturen aus dem Bereich von 300 bis 1000°C, wobei ein Produktgasgemisch entsteht, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem Produktgasgemisch den Formaldehyd abtrennt und das verbleibende Produktgasgemisch mindestens teilweise in den Reaktor in einem Kreisgasstrom zurückführt und daß man als Trägergas ein kohlenstofffreies Gas oder Gasgemisch verwendet.

Besondere Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen offenbart. Es können auch einzelne oder mehrere dieser Ausführungsformen jeweils für sich oder in Kombination Lösungen der Aufgabe darstellen und es sind auch die Merkmale der Ausführungsformen beliebig kombinierbar.

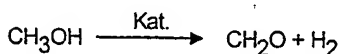
Der Anteil des katalysatorhaltigen Trägergasstroms zum Gesamtstrom beträgt hierbei 1 bis 50%, bevorzugt 5 bis 40%.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch eine ökologisch und ökonomisch günstige Gewinnung von wasserarmem Formaldehyd aus. Durch die Nutzung der wasserstoffreichen Nebenprodukte der Reaktion, d. h. des Produktgases nach Abtrennen des Formaldehyds, zur Verdünnung des Edukts Methanol für die Dehydrierung lassen sich einerseits besonders hohe Ausbeuten erreichen und andererseits wegen der guten Wärmeleitfähigkeit der apparative Aufwand für die Erwärmung der Edukte, den Eintrag der Reaktionswärme sowie die Abkühlung der Produkte minimieren. Durch die weitere mögliche Nutzung von Teilen der Nebenprodukte der Reaktion, d. h. des Produktgases nach Abtrennen des Formaldehyds, als Brennstoff zur Erzeugung der nötigen Reaktionstemperatur für die Dehydrierung, sowie durch eine Wärmerückgewinnung aus den Abgasen kann die Wärme für diesen und weitere Prozessschritte gewonnen werden. Den Prozeß verlassen dann im wesentlichen nur der Wertstoff Formaldehyd und die Verbrennungsprodukte  $CO_2$  und  $H_2O$ .

Durch das erfindungsgemäße Verfahrens lassen sich weiterhin Verluste des Katalysators auf dem Weg zur Reaktionszone und Betriebsstörungen der Anlage durch die sich bildenden Ablagerungen vermeiden. Dies verringert zudem die Notwendigkeit der aus ökonomischer und ökologischer Sicht unerwünschten Betriebsunterbrechungen und Reinigungsschritte.

Vorteile der tieferen Reaktionstemperatur liegen in dem geringeren energetischen und apparativen Aufwand zur Erwärmung/Abkühlung vor/nach der Reaktion, der geringen Zerfallsgeschwindigkeit des bei Reaktionsbedingungen thermisch instabilen Formaldehyds und den geringen Anforderungen an die Werkstoffe.

Dehydrierung im Sinne der Erfindung bedeutet einen nicht oxidativen Prozeß gemäß der Gleichung:



Das Kreisgas im Sinne der Erfindung bezeichnet das nach Abtrennen des Produkts Formaldehyd verbleibende Produktgasgemisch, welches neben Wasserstoff üblicherweise  $CO$ ,  $CH_4$  und  $CO_2$  sowie gegebenenfalls  $CH_2O$ ,  $MeOH$ ,  $H_2O$ ,  $HCOOCH_3$  enthält und vorzugsweise im wesentlichen aus  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , und  $CO_2$  besteht. Besonders bevorzugt ist das Verhältnis  $H_2/CO$  im Kreisgas  $\geq 3$ .

Fig. 1 gibt in Form eines schematischen Verfahrensfließbildes einen Überblick über eine bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Aus einem Vorratsgefäß 1 wird Methanol 2 in einem Wärmeaustauscher 3 vorgewärmt und verdampft und nach Verdünnung mit in einem Wärmeaustauscher 18 vorgewärmten Kreisgas 19 in den Reaktor 4 geleitet. Aus einem Vorratsbehälter 5 wird Primärkatalysator 6 in den beheizten Behälter 7 gefördert, der mit einem Trägergas 8, das durch den Wärmeaustauscher 9 erwärmt wird, durchströmt wird. Dieser Strom wird durch eine Leitung 10 ebenfalls in den Reaktor 4 geleitet. Nach Durchlaufen des Reaktors 4 wird in einem Wärmeaustauscher 11 abgekühlt und das Produktgasgemisch 12 im Separationsgefäß 13 in Formaldehyd 14 und Nebenprodukte 15 (Kreisgas) aufgetrennt. Die Nebenprodukte werden mittels einer Fördereinrichtung 16, beispielsweise einem Ventilator, zumindest teilweise im Kreis in den Reaktor zurückgeführt. Ein Teil der Nebenprodukte kann nach Ausschleusung direkt als Brennstoff in einer Vorrichtung zur Befeuerung des Reaktionsgefäßes 17 verwendet werden.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist eine Vorrichtung zur Durchführung des obengenannten Verfahrens enthaltend einen oder mehrere Wärmeaustauscher zum Vorwärmen der Ausgangsstoffe Methanol und Kreisgas, eine Einheit zur Freisetzung des Katalysators in einen Trägergasteilstrom, einen Reaktor zur Durchführung der Dehydrierung, einen

Wärmeaustauscher zum Abkühlen des Produktgasgemisches, ein Separationsgefäß zum Abtrennen des Formaldehyds, sowie Mittel, insbesondere ein Ventilator, zur Rückführung zumindest eines Teils der Nebenprodukte der Reaktion in den Reaktor.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung enthält diese weiterhin Mittel zur Ausschleusung eines weiteren Teils der Nebenprodukte der Dehydrierung, durch die dieser Teil einer Vorrichtung zur Beheizung des Reaktors zugeführt wird und dort als Brennmittel dient.

Für die Reaktion kann handelsübliches Methanol eingesetzt werden, vorzugsweise sollte es wasserarm sein und keine Stoffe enthalten, die den Katalysator vergiften.

Zur Durchführung der Dehydrierung wird das fluide, vorzugsweise gasförmige Methanol mit gasförmigen Nebenprodukten der Dehydrierung verdünnt.

Der molare Methanolanteil beträgt im allgemeinen 5 bis 90%, vorzugsweise 10 bis 60%, besonders bevorzugt 10 bis 50%. Aus dem Methanolanteil folgt die Menge des benötigten Kreisgases.

Der Druck ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren unkritisch. Die Dehydrierung des Methanols kann bei Unterdruck, Normaldruck oder Überdruck durchgeführt werden. Ein Bereich von etwa 0,1 bis 10 bar, vorzugsweise 0,5 bis 2 bar, ist besonders geeignet. Bevorzugt ist Normaldruck. Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden, wobei letzteres bevorzugt ist. Die Temperatur beträgt im allgemeinen 300°C bis 950°C, bevorzugt 500 bis 900°C, besonders bevorzugt 600 bis 850°C.

Es werden vorzugsweise 0,01 bis 1 kg Methanol pro Stunde und pro Gramm eingesetzten Katalysator umgesetzt. Im Falle eines kontinuierlichen Prozesses muß, der Katalysator kontinuierlich oder diskontinuierlich nachgeführt werden. Die Mengen betragen dabei im allgemeinen 10 Milligramm bis 5 Gramm, vorzugsweise 10 mg bis 1 g, besonders bevorzugt 50 bis 1000 mg, ganz besonders bevorzugt 50 bis 500 mg, pro kg umgesetztes Methanol.

Der Primärkatalysator, aus dem eine katalytisch aktive Spezies freigesetzt wird, kann als Feststoff, in einem Lösungsmittel gelöst als Flüssigkeit oder als Schmelze jeweils kontinuierlich oder diskontinuierlich nachgeführt werden.

Ein Vorteil der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Dosierung oder Nachführung des Primärkatalysators ist eine vom ursprünglich zugegeben Katalysatorausgangsmaterial unabhängige und wesentlich verlängerte Betriebsdauer der Anlage. Ein weiterer Vorteil der getrennten Zugabe liegt außerdem in einem gezielten und definierten Eintrag der aktiven Substanz sowie der Möglichkeit einer gleichmäßigen Bereitstellung der katalytisch aktiven Spezies.

Die Zugabe des Primärkatalysators geschieht vorteilhaft in einer Art und Weise, daß das Material in intensivem Kontakt mit strömendem Gas steht.

Die Freisetzung der katalytisch aktiven Spezies aus dem Primärkatalysator erfolgt vorzugsweise durch dessen thermische Zersetzung bzw. im Falle von Natrium durch Verdampfung.

Als Primärkatalysatoren werden im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt natriumhaltige Verbindungen, besonders bevorzugt metallisches Natrium und Natriumalkoholate eingesetzt.

Die obengenannten Verbindungen liefern als Katalysatoren in einer Fig. 1 entsprechenden Anlage Formaldehyd Ausbeuten von über 70% und geringen Wasserkonzentrationen von weniger als 5 mol % H<sub>2</sub>O pro mol Formaldehyd.

Die Nachführung des Primärkatalysators als Feststoff, z. B. pulverförmig, körnig oder kompaktiert, erfolgt über eine Feststoffdosierung, z. B. mit Hub- oder Dreh-Kolben, Zentralschleuse, Schnecke oder Schüttelrinne.

Wird der Primärkatalysator gelöst zugegeben, sind besonders Lösungsmittel mit einer chemischen Zusammensetzung geeignet, die nur die im Prozeß schon vorhandenen Elemente (C, H, O) enthalten und somit nicht stören. Besonders bevorzugt wird MeOH als Lösungsmittel. Die Zugabe erfolgt z. B. über eine Düse, die gekühlt werden kann, um ein Verdampfen des Lösungsmittels, Auskristallisieren oder Ablagerungen des festen Primärkatalysators in der Düse zu vermeiden.

Die Zugabe des Primärkatalysators als Schmelze ist z. B. über eine Düse möglich. Die Schmelze kann dann direkt im Gasstrom verdampft oder zersetzt werden.

Dies kann beispielsweise durch Aufbringen des Katalysatormaterials nach den oben beschriebenen Verfahren auf eine geeignete Oberfläche erreicht werden, die vom Gas durch- oder überströmt werden. Es kann sich hierbei um die Oberfläche eines Trägermaterials handeln, das in einem Festbett als Schüttung angeordnet ist. Als Materialien eignen sich z. B. SiC, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc. in einer geeigneten geometrischen Form, z. B. als Granulat, Pellets oder Kugeln. Die Anordnung geschieht vorzugsweise senkrecht in einem Festbett, vorzugsweise mit Dosierung von oben. Die eingetragene Substanz schlägt sich auf dem Trägermaterial nieder und die katalytisch aktive Substanz geht während des Prozesses in die Gasphase über.

Eine andere Möglichkeit ist die Anordnung des Primärkatalysators in eine Wirbelschicht, durch die der Trägergasstrom geleitet wird. Das Wirbelgut besteht dabei zumindest teilweise aus dem geträgerten oder ungeträgerten Primärkatalysator. Der Verlust an aktiver Substanz kann durch Nachführung von frischem Primärkatalysator ersetzt werden, verbrauchtes Material kann gegebenenfalls abgezogen werden. Realisiert werden kann dies im kontinuierlichen Fall z. B. durch eine zirkulierende Wirbelschicht.

Die Nachführung eines Primärkatalysators kann auch durch abwechselnde Sekundärkatalysatorerzeugung in verschiedenen Behältern erfolgen, in denen der Primärkatalysator beispielsweise als Festbett oder Wirbelschicht, jeweils geträgert oder ungeträgert, angeordnet sein kann.

Der Vorteil der Verwendung mehrerer Einheiten zur diskontinuierlichen Katalysatornachführung besteht darin, daß auch solche Primärkatalysatoren eingesetzt werden, bei denen, z. B. aufgrund von Stoffeigenschaften wie z. B. Schmelzpunkt, Viskosität oder Zersetzungstemperatur, eine kontinuierliche Förderung nicht oder nur mit großem Aufwand möglich wäre.

Geeignete Reaktoren sind dem Fachmann bekannt und geläufig. Grundsätzlich können Reaktortypen und Aufbauten verwendet werden, wie sie aus der Literatur für Dehydrierungsreaktionen bekannt sind. Solche Apparaturen sind beispielsweise in Winnacker/Küchler, Chemische Technologie, 4. Auflage, Kapitel "Technik der Pyrolyse" Hanser Verlag, München 1981-86, beschrieben.

Geeignet sind beispielsweise Rohrreaktoren; geeignete Reaktormaterialien sind beispielsweise keramische Werk-

stoffe, wie Korund, aber auch aufkohlungs-, temperatur- und zunderbeständige Eisen- und Nickelbasislegierungen, wie Inconel 600® oder Hasteloy®.

Die dem Prozeß zuzuführende Wärme wird vorzugsweise durch die Verbrennung von aus dem Kreisprozeß ausgeschleusten Nebenprodukten der Dehydrierung, vornehmlich H<sub>2</sub> und CO, gewonnen.

Wird der Reaktor durch eine Verbrennungsreaktion beheizt, eignet sich z. B. ein von außen befeuerter Rohrreaktor. Ebenfalls bevorzugt ist die Beheizung des Reaktors durch Mikrowellen.

Die Abtrennung des Formaldehyds aus dem Reaktionsgemisch kann nach an sich bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden erfolgen, beispielsweise durch Kondensation, Polymerisation oder physikalische oder chemische Ab- oder Adsorption.

Eine technisch erprobte Methode ist die Bildung von Halbacetalen aus Formaldehyd und einem Alkohol. Die Halbacetale werden daran anschließend thermisch gespalten, wobei sehr reiner Formaldehyd-Dampf entsteht. Als Alkohol wird meist Cyclohexanol verwendet, da dessen Siedepunkt genügend weit über der Zersetzungstemperatur des Halbacetals liegt. Die Halbacetale werden üblicherweise in Fallfilm- oder Dünnschichtverdampfern bei Temperaturen von 100 bis 160°C gespalten (siehe z. B. US 2,848,500 vom 19.08.1958 "Preparation of Purified Formaldehyde" und US 2,943,701 vom 05.07.1960 "Process for purification of gaseous formaldehyde", oder JP-A 62/289 540). Die dabei freiwerdenden Formaldehyd-Dämpfe enthalten noch geringe Mengen Verunreinigungen, die meist durch eine Gegenstromwäsche mit Alkohol, wie Cyclohexanolhemiformal, durch Kondensation oder auch durch gezielte Präpolymerisation, entfernt werden.

Eine weitere Methode zur Abtrennung von Formaldehyd aus dem Reaktionsgemisch ist die Bildung von Trioxan in einem katalytischen Gasphasenprozeß (siehe z. B. Appl. Catalysis A 1997, 150, 143-151 und EP-A 0 691 338). Trioxan kann dann z. B. auskondensiert werden.

Verwertungsmöglichkeiten für die Nebenprodukte der Reaktion, insbesondere Wasserstoff, sind beispielsweise die Synthese von Methanol oder die Gewinnung von reinem Wasserstoff, der z. B. durch Membranen abgetrennt werden kann.

So gewonnener Wasserstoff eignet sich beispielsweise zur Synthese von Ammoniak, in Raffinerieprozessen zur Herstellung von Benzin und Crackprodukten der Petrochemie, zur Methanolsynthese, zur Fetthärtung u. a. Hydrierungen, als Reduktionsmittel zur Gewinnung von W, Mo, Co u. a. Metallen, als reduzierendes Schutzgas bei metallurgischen Prozessen, zu autogenen Schweißen und Schneiden, als Brenngas in Mischung mit anderen Gasen (Stadtgas, Wassergas), oder verflüssigt als Treibstoff in Luft- und Raumfahrt.

Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Formaldehyd eignet sich für alle bekannten Einsatzgebiete, beispielsweise Korrosionsschutz, Spiegelherstellung, elektrochemische Beschichtungen, zur Herstellung methanolischen Formaldehydlösungen und Methylal, zur Desinfektion und als Konservierungsmittel, ebenso als Zwischenprodukt zur Herstellung von Kunststoffen, beispielsweise Polyoxymethylenen, Polyacetalen, Phenolharzen, Melaminen, Amino- plasten, Polyurethanen und Caseinkunststoffen, 1,4-Butanole, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Pentaerythrit und Trioxan, zur Herstellung von Farbstoffen, wie Fuchsin, Acridin, zur Herstellung von Düngemitteln sowie zur Behandlung von Saatgut.

Da Formaldehyd nach dem erfindungsgemäßen Verfahren üblicherweise mit geringem Wassergehalt hergestellt wird, eignet sich so hergestellter Formaldehyd insbesondere für die Polymerisation zu Polyoxymethylen und Trioxan, da hier wasserfreier Formaldehyd einzusetzen ist. Die Erfindung betrifft auch derartig hergestellte Kunststoffe, wie Polyoxymethylen, und Polyacetale, Trioxan, Farbstoffe, Düngemittel und Saatgut.

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert, ohne dadurch jedoch eingeschränkt zu werden.

#### Beispiele

Die angegebenen Meßgrößen werden wie folgt berechnet:

$$\text{Ausbeute (in \%)} = \frac{\text{gebildeter Formaldehyd mol}}{\text{zudosiertes Methanol (mol)}} \cdot 100$$

#### A. Elektrisch beheizter Rohrreaktor

Die Dehydrierung des Methanols wird in einem Rohrreaktor 4, der indirekt durch einen elektrischen Rohrofen beheizt wird, durchgeführt (Aufbau der Versuchsanordnung gemäß Fließbild in Fig. 2).

Die Erzeugung des katalysatorhaltigen Stromes erfolgt durch Überleiten eines Trägergasstromes 8 (Stickstoff, Wasserstoff oder Argon und/oder H<sub>2</sub>/CO bzw. Kreislösung) über ein Schiffehen mit Primärkatalysator 6 (metallisches Natrium oder Natriummethylat), das sich in einem beheizten Metallrohr 7 befindet. Das Methylat wird zersetzt bzw. das Natrium verdampft. Der Strom wird durch eine beheizte Transferleitung 10, deren Temperatur höher als die im Metallrohr der Katalysatorzersetzung 7 ist, in den Reaktionsraum geleitet.

Methanol 2 wird mit einer Pumpe gefördert und mit einem Wärmetauscher 3 vorgewärmt oder verdampft, in den Kreislösungsstrom 19 geleitet, weiter auf eine Temperatur nahe der Reaktionstemperatur erwärmt und ebenfalls dem Reaktionsraum 4 zugegeben.

Der Reaktionsraum wird durch ein Rohr mit der Länge 300-450 mm, Innendurchmesser 11 mm gebildet. Die Reaktionstemperatur beträgt 600-850°C. Der Gesamtstrom beträgt 100-500 l/h. Die Methanolzufuhr ist so bemessen, daß sich eine Methanol-Konzentration von ca. 10-20 mol-% einstellt.

Die Produktgase 12 werden in einem Kühler 11 nach Austritt aus dem Reaktor rasch auf eine Temperatur kleiner 200°C gekühlt und mittels eines Gaschromatographen analysiert.



# DE 198 10 087 A 1

In einer Kolonne 13 werden die Reaktionsprodukte mit Alkohol (z. B. Cyclohexanol bei 20–80°C) gewaschen, um den Formaldehyd auszutragen.

Die gasförmigen Nebenprodukte werden mit einem Ventilator 16 zurückgeführt, ein Überschuß 17 ausgeschleust.

Zur Beurteilung der Katalysatorausnutzung und Bildung von Ablagerungen wurde nach jedem Versuch die den Katalysator führenden Zuleitungen mechanisch gereinigt und gespült und die Menge der Ablagerungen bestimmt und gegebenenfalls analysiert.

## Versuchsbedingungen

- 10 Anfahren der Anlage vor Umschalten auf Kreisgas mit H<sub>2</sub>/CO (ca. 15% CO)  
 Kreisgasstrom aus Produktgasgemisch nach Wäsche bzw. H<sub>2</sub>/CO (ca. 15% CO)  
 200–350 l/h Trägergasgesamtstrom durch Reaktor,  
 20–100 l/h Trägergasstrom durch Katalysatorfreisetzung  
 42–56 g/h Methanol,  
 15 eingestellte Temperaturen:  
 Ofentemperatur Katalysatorfreisetzung 300–700°C, Transferleitung 500–700°C,  
 Ofentemperatur Reaktor 750–900°C

Tabelle 1

Formaldehydausbeute und Bildung von natriumhaltigen Ablagerungen bei der Dehydrierung von Methanol

Beispiel/ Vergleichs- beispiel	Katalysator	Trägergas Katalysator	Ausbeute Formaldehyd	Ablagerungen in Katalysator- transferleitung
Bsp. 1	Na	N <sub>2</sub>	73	keine
Bsp. 2	Na	N <sub>2</sub>	70	keine
Bsp. 3	Na-methylat	N <sub>2</sub>	69	keine
Bsp. 4	Na	H <sub>2</sub>	65	keine
Bsp. 6	Na	Ar	68	keine
Bsp. 6	Na-methylat	Ar	65	keine
Gegenbsp. 1	Na	H <sub>2</sub> /CO	68	Zuleitung nach 3 h verstopft, Ablagerung aus C, Na, H und O
Gegenbsp. 2	Na-methylat	H <sub>2</sub> /CO	65	Zuleitung nach 5 h verstopft, Ablagerung aus C, Na, H und O

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd aus Methanol durch Dehydrierung in einem Reaktor in Gegenwart eines Katalysators, den man mit Hilfe eines Trägergases in den Reaktor einträgt, bei Temperaturen aus dem Bereich von 300 bis 1000°C, wobei ein Produktgasgemisch entsteht, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem Produktgasgemisch den Formaldehyd abtrennt und das verbleibende Produktgasgemisch mindestens teilweise in den Reaktor in einem Kreisgasstrom zurückführt und daß man als Trägergas ein kohlenstofffreies Gas oder Gasgemisch verwendet.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kohlenstofffreie Gas Stickstoff oder Wasserstoff oder ein Edelgas oder eine Mischung aus diesen Gasen ist.
3. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an kohlenstofffreiem Trägergas durch die Katalysatorzuführung vom Gesamtstrom 1–60% beträgt.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Natrium einsetzt.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Natriumalkoholate niederer (C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>) Alkohole einsetzt.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch ausgezeichnet, daß der Reaktor ein von außen befeuerter Rohrreaktor ist.

## DE 198 10 087 A 1

7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Nebenprodukte der Dehydrierung zur Energiegewinnung bzw. als Brennstoff zur Beheizung des Reaktors verwendet wird.
8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorausgegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man den als Nebenprodukt anfallenden Wasserstoff abtrennt und einer Verwertung zuführt.
9. Verwendung von Formaldehyd, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, zur Herstellung von Polyoxymethylen und/oder Trioxan. 5
10. Verfahren zur Herstellung von Trioxan, dadurch gekennzeichnet, daß man
- Formaldehyd aus Methanol durch Dehydrierung in einem Reaktor in Gegenwart eines Katalysators, den man mit Hilfe eines Trägergases in den Reaktor einträgt, bei Temperaturen aus dem Bereich von 300 bis 1000°C herstellt, wobei ein Produktgasgemisch entsteht, aus dem man den Formaldehyd abtrennt und das verbleibende Produktgasgemisch mindestens teilweise in den Reaktor in einem Kreisgasstrom zurückführt und man als Trägergas ein kohlenstoffreies Gas oder Gasgemisch verwendet und 10
  - den so gewonnenen Formaldehyd zu Trioxan trimerisiert.
11. Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylen, dadurch gekennzeichnet, daß man
- Formaldehyd aus Methanol durch Dehydrierung in einem Reaktor in Gegenwart eines Katalysators, den man mit Hilfe eines Trägergases in den Reaktor einträgt, bei Temperaturen aus dem Bereich von 300 bis 1000°C herstellt, wobei ein Produktgasgemisch entsteht, aus dem man den Formaldehyd abtrennt und das verbleibende Produktgasgemisch mindestens teilweise in den Reaktor in einem Kreisgasstrom zurückführt und man als Trägergas ein kohlenstoffreies Gas oder Gasgemisch verwendet und 15
  - den so gewonnenen Formaldehyd gegebenenfalls reinigt 20
  - den Formaldehyd polymerisiert,
  - die Endgruppen des so hergestellten Polymers absättigt (Capping) und
  - gegebenenfalls das Polymer in der Schmelze homogenisiert und/oder mit geeigneten Zusatzstoffen versetzt.
12. Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylen-Copolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß man
- Formaldehyd aus Methanol durch Dehydrierung in einem Reaktor in Gegenwart eines Katalysators, den man mit Hilfe eines Trägergases in den Reaktor einträgt, bei Temperaturen aus dem Bereich von 300 bis 1000°C herstellt, wobei ein Produktgasgemisch entsteht, aus dem man den Formaldehyd abtrennt und das verbleibende Produktgasgemisch mindestens teilweise in den Reaktor in einem Kreisgasstrom zurückführt und man als Trägergas ein kohlenstoffreies Gas oder Gasgemisch verwendet und 25
  - den so gewonnenen Formaldehyd zu Trioxan trimerisiert, 30
  - gegebenenfalls das Trioxan reinigt,
  - das Trioxan mit cyclischen Ethern oder cyclischen Acetalen copolymerisiert,
  - gegebenenfalls instabile Endgruppen entfernt und
  - das so hergestellte Polymer gegebenenfalls in der Schmelze homogenisiert und/oder mit geeigneten Zusatzstoffen versetzt. 35

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

Fig. 1

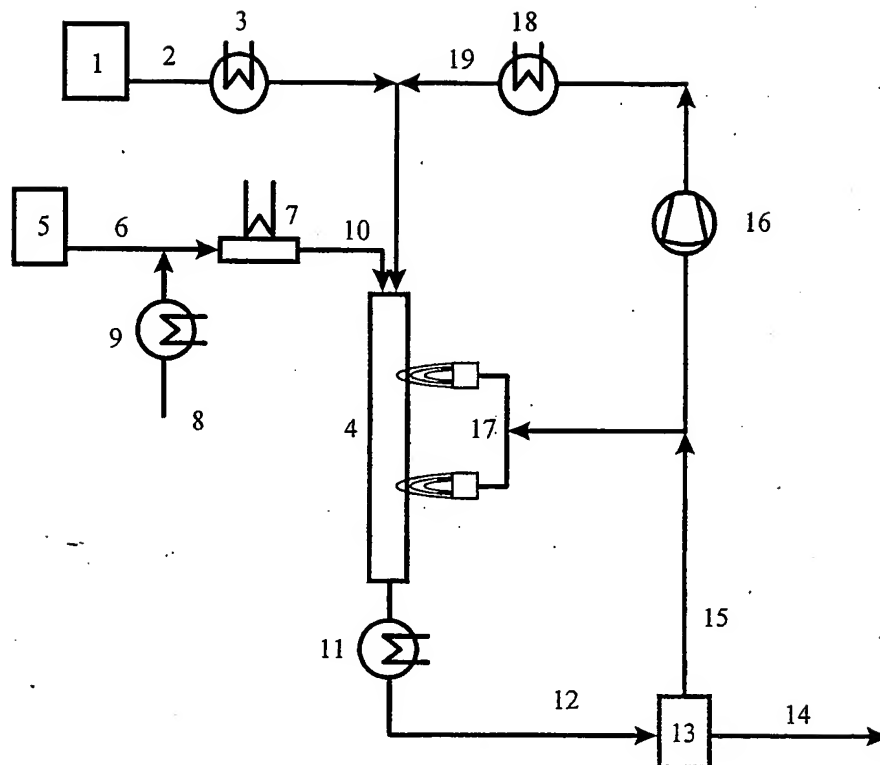


Fig. 2

